



Espacenet

Bibliographic data: CN 1250382 (A)

Bonding layers for medical device surface coatings

Publication date: 2000-04-12
Inventor(s): WHITBOURNE RICHARD J [US] ±
Applicant(s): STS BIOPOLYMERS INC [US] ±

Classification:
 - **international:** A61L29/00; A61L29/08; A61L31/00; A61L31/10; A61M25/16; (IPC1-7): A61L29/00; A61L31/00
 - **European:** A61L29/08B; A61L31/10

Application number: CN19988003366 19980127
Priority number (s): US19970791440 19970127

Also published as:

- WO 9832474 (A1)
- US 5997517 (A)
- US 6306176 (B1)
- JP 2010029688 (A)
- JP 2001509052 (A)
- more

Abstract not available for CN 1250382 (A)

Abstract of corresponding document: WO 9832474 (A1)

A medical device is coated with a thin coherent bond coat of acrylics, epoxies, acetals, ethylene copolymers, vinyl polymers, polymers containing hydroxyl, amine, carboxyl, amide, or other reactive groups, and copolymers thereof. Outer layers may be applied and remain adherent to the substrate in water for an extended period. The bond coat may comprise cross linkers such as urea resins, melamines, isocyanates, and phenolics. Preferred polymers include vinylpyrrolidone-vinyl acetate, styrene acrylic polymer, ethylene acrylic acid copolymer, carboxyl function acrylic polymer, hydroxyl function acrylic polymer, and acrylic dispersion polymer. The coatings may be applied to inert metal or plastic surfaces of medical devices such as needles, guide wires, catheters, surgical instruments, equipment for endoscopy, wires, stents, angioplasty balloons, wound drains, arteriovenous shunts, gastroenteric tubes, urethral inserts, laparoscopic equipment, pellets, and implants. Methods of coating and coating liquids are provided.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.23.1; 92p

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98803366.6

[43] 公开日 2000 年 4 月 12 日

[11] 公开号 CN 1250382A

[22] 申请日 1998.1.27 [21] 申请号 98803366.6

[30] 优先权

[32] 1997.1.27 [33] US [31] 08/791,440

[86] 国际申请 PCT/US98/01531 1998.1.27

[87] 国际公布 WO98/32474 英 1998.7.30

[85] 进入国家阶段日期 1999.9.15

[71] 申请人 斯蒂斯生物聚合物公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 理查德·J·惠特伯恩

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于医疗装置表面涂层的结合层

[57] 摘要

本发明公开了用薄的粘合层涂覆的医疗装置,所述粘附层为丙烯酸酯类、环氧类、乙烯醚类、乙烯共聚物、乙烯基聚合物、含羟基、胺、羧基、酰胺或其它活络基团的聚合物以及它们的共聚物的涂层。可以涂覆外层,在水中长时间浸泡后,该外层仍能粘附在基体上。粘合层可以含有交联剂如环氧树脂、蜜胺、异氰酸酯和酚醛树脂。优选的聚合物包括 乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯、苯乙烯丙烯酸酯类共聚物、乙烯丙烯酸酯共聚物、带羧基功能基的丙烯酸酯类共聚物、带羟基功能基的丙烯酸酯类共聚物和丙烯酸酯类分散体共聚物。该涂层可涂覆在医疗装置的惰性的金属或塑料表面,所述装置是例如针、导丝、导管、手术器械、内窥镜检查所用的装置、金属丝、支架、血管成形术气囊、伤口引流管、动静脉分流器、胃管、尿道插管、腹腔镜检查装置、小药丸和植入物。本发明还提供涂覆的方法和涂层液体。

权 利 要 求 书

1. 一种可插入医疗装置, 该装置包含涂覆在装置惰性表面上的生物相容性表面涂层, 所述涂层包含厚度为约 1 至约 100 微米的粘结涂层, 包含与装置惰性表面形成键的粘合聚合物, 并且还含有粘结在粘合层上的外层, 该涂层在水中长时间浸泡后仍能粘结在装置表面上并且可以抵抗磨蚀和被胶带从装置上除去。

2. 权利要求 1 的装置, 其中的粘合聚合物层选自丙烯酸类树脂、环氧树脂类、乙缩醛类、乙烯共聚物、含羟基、胺、羧基、酰胺或其它活波基团的聚合物、苯乙烯丙烯酸酯类聚合物、乙烯丙烯酸共聚物、带羧基功能基的丙烯酸酯类聚合物、带羟基功能基的丙烯酸酯类聚合物、丙烯酸酯酯类分散体聚合物、基于甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸、苯乙烯甲基丙烯酸酯和苯乙烯丙烯酸酯的共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、乙

10 烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物、其它乙烯基聚合物和共聚物、乙烯丙烯酸共聚物、环氧聚合物以及它们的共聚物。

3. 权利要求 1 的装置, 其中的聚合物含有活波基团。

4. 权利要求 3 的装置, 其中的粘合层还含有与聚合物链上的活波基团相互作用的交联剂, 所述交联剂选自脲树脂、蜜胺、异氰酸酯、环氧

20 树脂和酚醛树脂。

5. 权利要求 1 的装置, 其中的键包括非共价键。

6. 权利要求 1 的装置, 其中, 粘合层的厚度为约 1 至约 10 微米。

7. 权利要求 1 的装置, 其中, 总的涂层厚度小于约 40 微米。

8. 权利要求 1 的装置, 其中的惰性表面包括如下材料: 不锈钢、镍、

25 金、铬、镍钛合金、铂、其它金属、聚硅氧烷、聚乙烯、其它聚烯烃、聚酯和其它塑料。

9. 权利要求 1 的装置, 其中, 所述医疗装置选自针、导丝、导管、手术器械、内窥镜检查所用的装置、金属丝、支架、血管成形术气囊、伤口引流管、动静脉分流器、胃管、尿道插管、腹腔镜检查装置、小药

30 丸和植入物。

10. 对具有惰性表面的医疗装置进行涂层的方法, 该方法包括, 在

表面上涂覆含有溶剂和选定的粘合聚合物的涂层液体以便在表面形成粘合层，将液体干燥形成粘结在医疗装置表面的薄的粘合层，然后涂覆与粘合层粘结的外层，在水中长时间浸泡后，整个涂层仍能粘结在基体上并且可以抵抗磨蚀和被胶带除去。

- 5 11. 权利要求 10 的方法，其中的外层包含至少一种润滑涂层、药物涂层、着色涂层和耐磨蚀涂层。
12. 权利要求 10 的方法，其中的涂覆步骤包括浸、喷雾、刷或擦。
13. 权利要求 10 的方法，还包括在涂覆步骤前将惰性表面用气体等离子体或其它离子化方法预处理。
- 10 14. 权利要求 10 的方法，还包括将涂层加热到至少约 50 °C 以除去溶剂。
15. 用于在具有惰性表面的医疗装置上涂覆粘合层的涂层液体，该液体含有溶剂和可与医疗装置的惰性表面粘合的聚合物，并且还含有粘结在粘合层上的外层，该涂层在水中长时间浸泡后仍能粘结在基体上并且可以抵抗磨蚀和被胶带除去。
- 15 16. 权利要求 15 的涂层液体，还含有可与聚合物上的活泼基团相互作用的交联剂。
17. 权利要求 15 的涂层液体，其中的交联剂选自脲树脂、蜜胺、异氰酸酯、环氧树脂和酚醛树脂。
- 20 18. 权利要求 15 的涂层液体，其中的粘度小于约 100cps。
19. 权利要求 15 的涂层液体，其中的溶剂选自水、二甲苯、四氢呋喃、环己酮、乙醇、丁内酯、丁醇、三氯乙酸、苄醇、乙酸异丁酯、甲乙酮、Aromatic 150、丁基溶纤剂和甲苯。
20. 权利要求 15 的涂层液体，其中还含有表面活性剂。
- 25 21. 权利要求 1 的装置，在粘合层和外层之间存在界面，两层的成分在该界面处相互渗透。
22. 适于在医疗装置的惰性表面形成生物相容性表面涂层的组合物，该组合物含有可与装置的惰性表面粘合形成粘合层的生物相容性粘合聚合物，对该粘合聚合物进一步的选择是可与涂覆在粘合层上的外层
- 30 粘结，该涂层在水中长时间浸泡后仍能粘结在基体上并且可以抵抗磨蚀和被胶带除去。

23. 用于具有惰性表面的可插入医疗装置的生物相容性涂层，其特征包括由可与装置的惰性表面粘合的粘合聚合物形成的粘结层，所述粘合聚合物进一步与涂覆在粘合层上的外层粘结，该涂层在水中长时间浸泡后仍能粘结在基体上并且可以抵抗磨蚀和被胶带除去。

说明书

用于医疗装置表面涂层的结合层

5

发明背景

发明领域

本发明涉及医疗装置的粘性涂层。更具体地讲,本发明涉及聚合物组合物,当将该组合物涂覆于可插入的医疗装置上时,可使涂层对该装置表面的粘结性得到改善,此外,本发明还涉及相关的方法。

10

背景技术

医疗装置如导管或导丝是通过气管、血管、尿道或其它体腔或组织,或通过导管或引流管等插入的。所述装置需要高度柔滑,以确保在引入所述装置时不会对放置过程中所遇到的组织造成创伤。可对这些表面的光滑度进一步提高,以防止当这些装置留在组织内时可能会引起的粘膜的损伤和炎症。对医疗装置表面的其它要求也是公认的。

15

在某些情况下,使医疗装置的表面能够作为各种生理活性物质如抗血栓形成物质、抗微生物剂、抗肿瘤剂、遗传物质、激素、活细胞物质等的储库是有利的。在医疗装置表面使用抗血栓形成物质如肝素与季铵化合物的复合物可防止在表面上形成血凝块,而在体外,血凝块可在血管修补物上迅速形成。建议在表面涂层中使用抗微生物剂如青霉素类、头孢菌素类、氟喹诺酮类、氨基苄类、银化合物、苯酚化合物、双胍等来控制经常发生在植入的修补物表面的医院内感染, US 5,069,899、US 5,525,348、US 4,442,133。

25

导丝和导管等装置的构造存在有关插入的特殊问题。导丝通常包括由不锈钢形成的卷曲导丝和单丝导线,在所述导丝上可以有挤塑的塑料材料如聚氨酯、聚酰胺、聚烯烃等,以提供一个可以粘结涂层的表面,从而使表面柔滑、均匀。

30

导管通常由塑料管组成,可以有单个腔或多个腔。导管可以带有沿管固定的气囊,以阻塞血管或将导管固定在所需的位置。导管还可以在远侧末端有孔、沿长度的方向有侧孔,或完成具体任务所需的其它机械

的或混合的聚合物层并且该涂层与基体表面牢固结合。装置表面的聚合物的作用是，可以使涂覆在其上的其它层与该层牢固结合。

可以涂覆本发明涂层的基体包括金属如不锈钢、镍、金、铬、镍钛合金、铂等；塑料如聚硅氧烷、聚乙烯、其它聚烯烃、聚酯等。优选的

5 装置包括针、导丝、导管、手术器械、内窥镜检查所用的装置、金属丝、
支架、血管成形术气囊、伤口引流管、动静脉分流器、胃管、尿道插管、
腹腔镜检查装置、小药丸或植入物。特别优选的实施方案包括涂层的导
10 丝、特别是心轴型导丝、导管、引流管、起搏器的绝缘层和用于冠状动
脉成形术或神经介入术或需要导丝的厚度小于约 10-20 毫英寸(250-500
微米)的其它手术的光滑细丝。

根据本发明的第二个方面, 本发明提供制备医疗装置的方法, 该方法包括, 将医疗装置的表面用适当组成的薄的聚合物层涂覆使该薄层与基体表面良好地结合, 从而使随后的涂层可以与所述的薄聚合物层牢固结合。然后将该装置用旨在提高医疗装置的性能和生物相容性的其它层涂覆。所述层可以包括: 可作为生理活性成分表面储库的药物涂层, 以便在装置表面的附近释放有效浓度的所述试剂; 用来产生表面光滑性的水凝胶涂层; 有颜色的涂层; 抗腐蚀性涂层; 上述涂层中的一种或多种的组合, 以及用于提高装置性能的其它涂层。

20 本发明满足了长期以来对于用于留置医疗装置的薄的、结合牢固的光滑涂层需要。尽管在现有技术中进行了大量的尝试，但在医疗装置上结合表面层方面均告失败，而在这一点上，本发明却获得了成功。本发明消除了对厚的涂层的需要并且使性能得到改善。本发明的材料和方法是以前从未知晓或建议过的，其优点也是以前无法感受的。通过以下的详细描述，本发明的其它目的和优点将是显而易见的。

25 发明详述

为了清楚起见,在描述附图中所示的本发明的优选实施方案时采用了特定的术语。但是,本发明并不仅限于所选定的特定术语,并且应当理解,每一特定的要素均包括在相同的方式下操作以达到相同目的的所有技术等同物。本发明的薄的结合或粘结层可以涂覆在难以结合的基体30上,以便使通常无法结合在所述基体上的其它层可以令人满意地结合。本发明的聚合物层可以有效地抵抗后继层中溶剂的降解作用,从而当浸

泡在水中时，涂层不会丧失其粘结性并且水分无法透过表面扩散。

可以采用的聚合物种类包括基于如下单体的丙烯酸酯类聚合物和共聚物，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸、苯乙烯甲基丙烯酸酯(styrene methacrylate)、苯乙烯丙烯酸酯(styrene acrylate)等；乙烯基聚合物和共聚物，例如聚乙烯吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸共聚物、环氧聚合物等。可用于本发明的市售产品的例子包括丙烯酸聚合物如 ARYLOID[®](Rohm & Hass)AT-63、AT-51、AT-81、WR-97；聚乙烯吡咯烷酮聚乙酸乙烯酯共聚物如 PVP/VA(GAF)E-335、E-635；乙烯丙烯酸共聚物如 PRIMACOR[™](DOW) 5989、5990；蜜胺树脂如 CYMEL(CYTEC Industries) 303、370、380；环氧树脂类如 EPON(Shell) 1001。具有所需特性的其它适宜聚合物对本领域技术人员是显而易见的。

优选(但并不是必需)聚合物含有活泼基团或反应性位点如羟基；伯胺、仲胺或叔胺；酸如羧基、酰胺或表示化学反应性位点的其它基团。聚合物和反应性位点可对医疗装置表面以及涂覆于其上的其它涂层产生吸引力如氢键。所述结合非常强烈，可以阻止表层涂层和水的渗透而无需在装置表面和薄的聚合物结合涂层之间存在共价键或其它离子键。

优选带有活泼基团的聚合物以有助于同金属等基体结合。但是，也可使用不带所述基团的聚合物如丙烯酸或苯乙烯聚合物。

活泼基团还可以反应形成交联的基质或有助于形成交联的基质。如需要，可掺入交联剂如脲树脂、蜜胺、异氰酸酯、酚醛树脂等，以便通过与聚合物链上的化学反应性位点反应使本发明的聚合物之间发生交联。或者，交联剂之间可以发生反应形成在其中掺入了粘结层聚合物的交联基质，形成耐溶剂层。薄的聚合物粘结层内的交联(在主要聚合物之间或在其周围)可以通过确保后继涂层中所用的溶剂不能侵蚀和降解粘结层聚合物以及通过防止水的渗透而促进有效地粘附。当粘结层受到过度的溶剂侵蚀时，聚合物粘结层可被后继涂层稀释，从而降低粘结层和医疗装置表面之间的粘性结合。过量水的渗透也会降低粘附性。

本发明的涂层可以用不含反应性位点的聚合物制备，例如丙烯酸或

- 苯乙烯聚合物或共聚物。同样，涂层也可以是未交联的。但是，对于这些涂层，可能需要比由带有反应性位点的聚合物制备的涂层和交联的涂层更厚的粘结层厚度，以达到对本发明后继层的高度粘结性。例如，由带有活泼基团的聚合物制备的交联涂层可以是大约 2-10 微米厚，而对于
- 5 实施例 1 的涂层，透水性丙烯酸苯乙烯共聚物被涂覆在金属上，在其上有水凝胶层，其总厚度为约 30-40 微米。

本发明的粘结层非常持久，即使浸在水中很长一段时间也是如此。如实施例所示，不锈钢上的涂层可在水中浸泡数月而不丧失其粘性，即使将水凝胶层涂覆在样品上也是如此。水凝胶层通常可吸附数倍于其重量的水并可作为水扩散到水凝胶层和医疗装置表面之间的涂层的通路。这种与水的接触，特别是长时间的接触，对本发明的粘结层提出了

10 强有力的挑战，事实上，本发明的粘结层可以接受该挑战而不会产生脱胶，该结果是出人意料的。本发明的粘结层非常薄，通常低于 5 微米，则该粘结性更为出众。

- 15 本发明的涂层可以很薄，其规格为 0.0002"-0.0005" (5-12 微米)，但在需要时也可以加厚。优选涂层在约 2-100 微米的范围内，更优选低于约 80 微米或 60 微米，特别优选的实施方案为低于约 15 微米。约 2-10 微米的结合涂层通常已经足够。如果涂层较厚，在某些需要薄涂层的应用中会造成其它问题。

- 20 本发明的涂层可以含有一个约 5 微米的结合涂层和一个两层的水凝胶层，所述水凝胶层包括一个 5 微米的底层和一个 5 微米的表层涂层，总的涂层厚度为约 15 微米。

以下列出基体以及对其有效的结合涂层配方。根据本发明的教导，许多其它的组合方式对于本领域普通技术人员是显而易见的。

不锈钢： 环氧树脂； 乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物； 苯乙烯丙烯酸酯类含水分散液； 乙烯丙烯酸共聚物 + 蜜胺树脂； 乙烯丙烯酸共聚物 + 蜜胺树脂 + 羟基功能基丙烯酸聚合物 + 异氰酸酯聚合物； 羧基功能基丙烯酸聚合物 + 环氧树脂； 丙烯酸酯类分散体聚合物

聚乙烯 乙烯丙烯酸共聚物 + 蜜胺树脂 + 羟基功能基丙烯酸聚合物 + 异氰酸酯聚合物；

聚硅氧烷 乙烯丙烯酸共聚物 + 蜜胺树脂 + 羟基功能基丙烯酸聚合物 + 异氰酸酯聚合物 + 氧等离子体;

聚酯 乙烯丙烯酸共聚物 + 蜜胺树脂 + 羟基功能基丙烯酸聚合物 + 异氰酸酯聚合物;

聚酰胺 氧等离子体 + 聚乙烯醇缩丁醛

涂层是连贯的, 从而形成连续的表面层。当用表层涂层涂覆时, 得到的涂层可在含水液体中长时间浸泡而不被除去, 并且对多种基体具有粘性。

- 有多种有用的涂层粘结性试验, 包括本发明的结合涂层。其中的
5 种试验是干法胶带试验(dry adhesion tape test)和湿法摩擦试验(wet rub test)。与粘结层与底层涂层如纤维素酯层粘结一样, 无遮盖的粘结层通常可以与基体很好地粘结, 但当涂覆了表面涂层如水凝胶后, 则经常会出现问题。湿法摩擦试验以及在干燥后的胶带试验表明, 本发明的完整涂层可以在水中经受至少 1 小时的浸泡而仍保持粘性, 并且不会由于
10 摩擦而被除去。

在湿法摩擦试验中, 用剃刀或刀片沿涂层作平行切口。将涂层在水中浸泡预定的时间如 1 小时。然后用手指沿切口轻快地摩擦。涂层的脱壳表明脱胶。在干法摩擦试验中, 将胶带紧紧地压在涂层上, 然后迅速剥离。涂层被除去表明脱胶。

- 15 本发明的涂层可以以足够的厚度和持久性涂覆在生物医学装置或其它装置的表面, 使得在涂层装置的整个使用寿命内保持所需的涂层质量。它们足够的薄, 从而可用于现有技术中的涂层不适用的多种应用。本发明的涂层在活体组织内是惰性的并且在血液中不会引起血栓形成。

- 20 可用各种技术涂覆该涂层, 例如浸、喷雾、刷、擦或本领域技术人员已知的其它方法。涂层溶液具有低的粘度, 通常小于 100CPS, 并且具有良好的涂覆性。将涂层在升高的温度、通常为 50 °C -100 °C 下烘烤以除去有机溶剂。

- 25 根据常规的方法, 可用气体等离子体处理。抽真空, 通入气体如氧气或氨气, 用 Rf 激发, 然后使表面与生成的等离子体接触足够的时间如 20 分钟, 以在表面产生功能基。氧气可产生羟基表面基团, 氨气产

生与聚合物表面共价结合的氨基。一段时间后，这些基团趋向于折回表面内并且活性降低，因此，用等离子体处理的表面最好立即使用。

- 5 本文所述的涂层系统可以产生在含水液体中仍能结合在聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯、聚硅氧烷和金属如不锈钢、铂、金、镍、钛、镍-钛合金、铬等表面以及其它通常认为存在粘结问题的表面上的涂层。可能需要对某些表面用气体等离子体处理或用其它离子化处理方法处理，以促进对基体的粘结。以下实施例给出了一些如何使用本发明的实施方案。

实施例 1

- 10 将不锈钢表面用如下溶液刷涂，然后于 85 °C 干燥 30 分钟。按顺序加入，搅拌至溶解。

环氧树脂	5.55 克
二甲苯	2.37 克
四氢呋喃(THF)	62.08 克
环己酮	10.0 克
乙醇	2.5 克
烯丙吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物	2.5 克

- 15 用刀片在涂层上切割，将涂层在水中浸泡后用手指沿切口轻快地摩擦，以测试涂层的粘结性。湿法摩擦试验后未发生脱胶(即脱壳)。然后，将 Universal Tape 83436 胶带(United Stationers Supply, Co.)紧紧地压在涂层上并迅速剥离胶带，对涂层进行干法粘结试验。该试验没有造成涂层的脱落。该样品在胶带试验中未发生脱胶。

实施例 2

- 20 将苯乙烯丙烯酸水分散聚合物(55 % 固体)刷涂在不锈钢表面用，然后于 85 °C 干燥 30 分钟。当按照实施例 1 的方法进行试验时，该涂层显示出极佳的粘结性。

实施例 3

将实施例 2 的样品用具有如下组成的水凝胶组合物涂覆：

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	9.4 克
乙醇	136.1 克
丁内酯	30.6 克

0.0625%硝酸纤维素的环己酮溶液 3.8 克

将涂层于 85 °C 干燥 25 小时。该涂层通过了按照实施例 1 进行的湿法和干法粘结试验。

实施例 4

将如下溶液刷涂在不锈钢表面，然后于 85 °C 干燥 2 小时。

5%(w/w) 乙烯丙烯酸共聚物的四氢呋喃(THF)溶液	15 克
环己酮	2 克
蜜胺树脂	0.24 克
二甲苯	0.23 克
丁醇	0.07 克
三氯乙酸	0.1 克

- 5 将该涂层于 85 °C 干燥 15 小时。按照实施例 1 测试涂层的粘结性，该涂层在湿法和干法条件下均具有良好的粘结性。

实施例 5

将实施例 4 的样品用如下溶液涂覆并于 85 °C 干燥 2 小时。

硝酸纤维素溶液*	170.6 克
环己酮	88.0 克
苄醇	48.0 克
10%(w/w)聚氨酯的 THF 溶液	86.0 克
带有羟基功能基的丙烯酸酯类聚合物	18.0 克
蜜胺树脂	4.5 克
二甲苯	17.55 克
丁醇	4.95 克
三氯乙酸	0.5 克

*硝酸纤维素溶液:

1/4"RS 硝酸纤维素	687 克
乙酸丁酯	459 克
甲苯	360 克
乙酸乙酯	894 克
樟脑	132 克

邻苯二甲酸二丁酯

180 克

然后, 将样品用如下水凝胶溶液涂覆并于 85 °C 干燥 4 小时。

PVP

9.4 克

乙醇

136.1 克

丁内酯

30.6 克

0.0625%硝酸纤维素的环己酮溶液

3.8 克

按照实施例 1 测试涂层的粘结性, 该涂层在湿法和干法条件下均具有良好的粘结性。样品具有良好的湿润滑性(wet lubricity)。如果没有第一层涂层, 则在该试验条件下会发生脱胶。

5 实施例 6

将如下溶液浸涂在不锈钢导线上并与 85 °C 干燥 2 小时。

5%(w/w) 乙烯丙烯酸共聚物的 THF 溶液

15 克

环己酮

4 克

羟基功能基丙烯酸酯类酯类聚合物

0.24 克

蜜胺树脂

0.06 克

80%(w/w) 异氰酸酯聚合物的 THF 溶液

0.32 克

三氯乙酸

0.20 克

然后, 将样品用与实施例 5 相同的两种涂层溶液涂覆。当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时, 粘结性良好。在水上浸泡 130 天以上后, 该样品仍显示出良好的粘结性。涂层具有良好的湿光滑度。

10 实施例 7

将聚乙烯管用氧等离子体处理。然后将 PE 管用与实施例 6 相同的涂层涂覆。当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时, 粘结性良好。涂层具有良好的湿润滑性。

实施例 8

15 将聚乙烯管按照实施例 7 进行处理, 所不同的是位于水凝胶下层的 中层涂层的组成为:

1/4"RS 硝酸纤维素

2.89 克

邻苯二甲酸二丁酯

1.1 克

樟脑

0.8 克

聚氨酯

6.8 克

环己酮	28.3 克
甲乙酮	1.6 克
苄醇	1.7 克
THF	10.1 克
乙酸乙酯	2.3 克
乙醇	14.7 克
异丙醇	5.5 克
甲苯	22.9 克
乙酸丁酯	1.3 克

当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时, 样品具有良好的粘结性, 并且具有良好的湿润滑性。

实施例 9

- 5 将聚硅氧烷管按照实施例 8 进行处理。当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时, 涂层具有良好的粘结性, 并且具有良好的湿润滑性。

实施例 10

- 10 将聚硅氧烷管置于抽空容器内并进行交替的加入氧和循环操作 Rf 电源的循环, 由此对聚硅氧烷管进行氧等离子体处理。首先, 以 550±50mTorr 通入氧气 0.25 分钟。关掉氧气, 打开 Rf 电源, 向前为 450±50 瓦, 反向为≤50 瓦, 时间为 2 分钟。将以上两步骤重复 5 次, 其余的氧气循环持续 2 分钟。在等离子体处理衰退前, 在 1 或 2 天内将粘结层涂覆在等离子体处理的表面上。

然后, 将处理过的管用如下溶液浸涂, 然后于 85℃干燥 1 小时。

聚乙烯醇缩丁醛	18.0 克
乙醇	35.4 克
二甲苯	34.9 克
甲乙酮	43.4 克
丙二醇甲醚乙酸酯	48.9 克
二丙二醇甲醚乙酸酯	9.0 克
乙酸异丁酯	1.89 克

- 15 将该涂层用与实施例 3 所用相同的水凝胶涂覆。当按照实施例 1 在

湿法和干法条件下进行测试时，涂层样品具有良好的粘结性，并且具有良好的湿润滑性。

实施例 11

将不锈钢用如下溶液涂覆，然后于 85 °C 干燥 60 分钟。

聚乙烯醇缩丁醛	9.00 克
乙醇	17.7 克
二甲苯	18.19 克
甲乙酮	21.70 克
丙二醇甲醚乙酸酯	24.45 克
二丙二醇甲醚乙酸酯	4.5 克
乙酸异丁酯	0.90 克
带有羟基功能基的丙烯酸酯类聚合物	1.52 克
蜜胺树脂	0.38 克
丁醇	0.42 克

- 5 然后，将该样品用涂覆实施例 5 的第一层涂层所用的后两种涂层涂覆。当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时，该样品具有良好的粘结性，并且具有良好的湿润滑性。

实施例 12

- 10 将聚酯管的样品按照实施例 8 进行处理。当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时，该样品具有良好的粘结性，并且具有良好的湿润滑性。

实施例 13

将不锈钢表面用如下粘结涂层溶液浸涂并于 85 °C 干燥 2 小时。

羧基功能基丙烯酸酯类聚合物	1.85 克
Aromatic 150	2.32 克
丁基溶纤剂	0.33 克
THF	3.55 克
二甲苯	0.13 克
环氧树脂	0.39 克

- 15 然后，将样品用与实施例 3 相同的水凝胶涂层涂覆并于 85 °C 干燥 2 小时。当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时，该样品具有良

好的粘结性，并且具有良好的润滑性。

实施例 14

- 5 将不锈钢样品用与实施例 1 所用相同的粘结涂层溶液浸涂，然后于 85 ℃干燥 2 小时。然后，将样品用实施例 5 的后两种涂层涂覆。当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时，该样品具有良好的粘结性，并且当样品湿润时，具有良好的润滑性。

实施例 15

将不锈钢样品用如下粘结层组合物浸涂，然后于 85 ℃干燥 2 小时。

水	8 克
10% Triton x 100 非离子表面活性剂	0.88 克
50%丙烯酸分散体聚合物	18.8 克

- 10 然后，将样品用实施例 5 的后两种涂层涂覆。当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时，该样品具有良好的粘结性，并且当样品湿润时，具有良好的润滑性。

实施例 16

- 15 将 PEBAX 聚酰胺管的样品按照实施例 10 进行处理。当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时，该样品具有良好的粘结性，并且具有良好的湿润滑性。

实施例 17

将尼龙 12 管的样品按照实施例 16 进行处理，所不同的是不用氧等离子体进行处理。当按照实施例 1 在湿法和干法条件下进行测试时，该样品具有良好的粘结性，并且具有良好的湿润滑性。

- 20 本说明书中所说明和讨论的实施方案仅仅是用来教导本领域技术人员本发明人已知的使用本发明的最佳方式。说明书中的任何内容均不能认为是对本发明范围的限定。可以对本发明的上述实施方案进行修饰和改变而不超出本发明的范围，通过以上的教导，这对于本领域技术人员是显而易见的。因此，应当理解，在权利要求及其等同物的范围内，
- 25 可以以与以上具体描述不同的方式实施本发明。